

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENAUFTRÄGE AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESEN (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



DS

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Oktober 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/79305 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 8/00** (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, CZ, JP, KR, MX, RU, US.

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/04259**

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2001 (12.04.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 18 517.7 13. April 2000 (13.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH (DE/DE); Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAPENFUHS, Bernd (DE/DE); Johann-Strauss-Strasse 4, 63179 Oberhausen (DE).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten CN, CZ, JP, KR, MX, RU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/79305 A2
(54) Title: HIGH-MOLECULAR, CROSS-LINKED POLYVINYL BUTYRAL, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: HOCHMOLEKULARE, VERNETZTE POLYVINYLBUTYRALE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to high-molecular, cross-linked polyvinyl butyral that can be obtained by cross-linking a polyvinyl butyral with at least one dicarboxylic acid and/or polycarboxylic acid or with the derivatives thereof serving as a cross-linking reagent. The invention also relates to a method for producing said polyvinyl butyral and to their use.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure bzw. deren Derivaten als Vernetzungsreagenz, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Best Available Copy

AD

Beschreibung

5 Hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

10

Bekannt ist, Polyvinylbutyrale zusammen mit Weichmachern durch Extrusion zu Folien zu verarbeiten, die insbesondere in Sicherheitsverbundgläsern eingesetzt werden.

15 Zur Erhöhung des Molekulargewichtes solcher Polyvinylbutyrale wird in der EP-A-0 211 818 vorgeschlagen, Polyvinylbutyrale durch stabile intermolekulare Diacetalverknüpfungen, zu vernetzen. Die Vernetzung erfolgt dabei durch Aldehyde mit mindestens zwei Aldehydgruppen. Das Vernetzungsmittel wird dabei vor oder während der Acetalisierung der Polyvinylalkohole mit Butyraldehyd

20 zugegeben.

20

Die Vernetzung von Polyvinylbutyralen mit Dialdehyden führt jedoch aufgrund der hohen Reaktivität der Aldehyde zu stark vernetzten, sehr hochmolekularen und daher teilweise unlöslichen Polyvinylbutyralen. Darüber hinaus ist die

25 Vernetzungsreaktion aufgrund der geringen Selektivität nur schwer kontrollierbar, wodurch die Herstellung reproduzierbarer Produktqualitäten sehr schwierig ist.

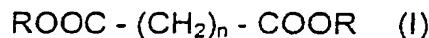
30 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Polyvinylbutyrale zur Verfügung zu stellen, die eine höhere mechanische Festigkeit aufweisen als nicht

vernnetzte Produkte und die sich darüber hinaus noch reproduzierbar herstellen lassen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich hochmolekulare Polyvinylbutyrale durch Vernetzung mit Di- und/oder Polycarbonsäuren bzw. deren Estern reproduzierbar herstellen lassen.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure bzw. deren Derivaten, vorzugsweise deren Estern, als Vernetzungsreagenz.
- 10 Bevorzugte Vernetzungsreagenzien sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure sowie deren Ester.

Besonders bevorzugte Vernetzungsreagenzien sind aliphatische Diester der Formel (I)



in der die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden C₁-C₄-Alkyl und n = 0 bis 4, vorzugsweise n = 0, bedeuten.

20 Insbesondere eingesetzt werden Diethyl- und/oder Dimethyloxalat.

Die vernetzten Polyvinylbutyrale weisen somit die folgenden Struktureinheiten auf:

25 $\text{P} - \text{OOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COO} - \text{P}$

in denen n = 0 bis 4 und P die jeweiligen Polyvinylbutyral-Ketten darstellen.

30 Die erfindungsgemäßen Polyvinylbutyrale zeichnen sich durch eine deutliche Erhöhung der mechanischen Festigkeit gegenüber herkömmlichen Produkten aus.

Als Ausgangsmaterialien können alle dem Fachmann bekannten Polyvinylbutyrale eingesetzt werden, d.h. die Ausgangs-Polyvinylbutyrale sind hinsichtlich des

Molekulargewichts in keiner Weise beschränkt. Bevorzugt werden jedoch Polyvinylbutyrale mit einem Molekulargewicht von mindestens 50 000 g/mol eingesetzt. Die Polyvinylalkoholgehalte der als Ausgangsmaterialien eingesetzten Polyvinylbutyrale liegen vorzugsweise zwischen 10 und 25 Gew.-%, und

5 besonders bevorzugt zwischen 16 und 23 Gew.-%. Die Polyvinylacetatgehalte der als Ausgangsmaterialien eingesetzten Polyvinylbutyrale liegen vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß hergestellten, hochmolekularen, vernetzten

10 Polyvinylbutyrale enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform Weichmacher oder Weichmacher-Mischungen. Als Weichmacher können dabei alle dem Fachmann bekannten Weichmacher eingesetzt werden, insbesondere Ester von mehrwertigen Säuren, mehrwertigen Alkoholen oder Oligoetherglykolen.

15 Bevorzugte Weichmacher sind z.B. Diester von aliphatischen Diolen sowie von aliphatischen Polyetherdiolen bzw. von Polyetherpolyolen, mit aliphatischen Carbonsäuren, vorzugsweise Diester von Polyalkylenoxiden, insbesondere Diester des Di-, Tri- und Tetraethylenglykols mit aliphatischen (C₆ bis C₁₀)-Carbonsäuren, ferner Diester von aliphatischen oder aromatischen (C₂ bis C₁₈)-Dicarbonsäuren mit aliphatischen (C₄ bis C₁₂)-Alkoholen, vorzugsweise Dihexyladipat sowie

20 Mischungen der genannten Ester. Der Weichmacher wird dabei in den dem Fachmann bekannten, üblichen Mengen eingesetzt, wobei der Weichmachergehalt vorzugsweise zwischen 25 und 60 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile PVB liegt.

25 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist folglich auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyvinylbutyrale, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Vernetzungsreagenz sowie gegebenenfalls der Weichmacher zum Polyvinylbutyral hinzugegeben werden, die Mischung gegebenenfalls homogenisiert wird und bei Temperaturen im Bereich von 80 bis

30 280°C thermisch vernetzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Vernetzung durch Zugabe alkalischer oder saurer Additive katalysiert.

Als alkalische bzw. saure Additive können beispielsweise Alkali- und/oder Erdalkali-hydroxide, -alkanoate, -carboxylate, -sulfate, -chloride, -nitrate, -phosphate bzw. freie organische und/oder anorganische Säuren sowie Amine eingesetzt werden.

5

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, hochmolekularen, vernetzten Polyvinylbutyrale wird im Folgenden in einer bevorzugten Ausführungsform näher beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

10 Das Vernetzungsreagenz kann zum Beispiel im Weichmacher gelöst zum Polyvinylbutyral hinzugegeben werden und anschließend kann die Mischung homogenisiert werden.

15 Die Konzentration des Vernetzungsreagenz liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf Polyvinylbutyral.

20 Die thermische Vernetzung kann in allen dem Fachmann bekannten beheizbaren Aggregaten, wie z.B. Knetern oder Autoklaven, durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Vernetzung jedoch im Extruder, und zwar vorzugsweise bei Massetemperaturen im Bereich von 80 bis 280°C.

25 Begünstigt wird die Vernetzungsreaktion durch die Alkalinität des Polymeren, die üblicherweise zur Stabilisierung des Polyvinylbutyral eingestellt wird.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist auch eine Formmasse enthaltend das erfindungsgemäße, hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyral.

30 Durch den beschriebenen Extrusionsprozess lässt sich das erfindungsgemäße Polyvinylbutyral mit Hilfe einer Breitschlitzdüse auch direkt zu einer Folie verarbeiten. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral-Folien sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Folien aus den erfindungsgemäßen,

hochmolekularen, vernetzten Polyvinylbutyralen können noch weitere übliche Zusätze, wie z.B. Oxidationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente sowie Antihaltmittel, enthalten.

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit auch eine Folie enthaltend das erfindungsgemäße, hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyral.

Die Folien zeichnen sich durch eine erhöhte Reißfestigkeit aus, die insbesondere für die Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern, dem Hauptanwendungsgebiet 10 der Folien, von Vorteil ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Folien zur Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern.

15 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen ausführlich beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Meßmethoden:

20 Polyvinylalkohol-Gehalt des PVB

Dazu wird das PVB mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid in Pyridin acetyliert. Nach der Umsetzung wird mit Wasser das überschüssige Essigsäureanhydrid hydrolysiert und die entstandene Natronlauge potentiometrisch titriert. Der PVOH-Gehalt wird anhand des Verbrauchs an

25 Natronlauge errechnet.

Polyvinylacetat-Gehalt des PVB

Dazu wird das PVB in einem Benzylalkohol/Ethanol-Gemisch gelöst. Die Acetylgruppen werden mit einem Überschuss alkoholischer Kalilauge verseift. Die 30 überschüssige Kalilauge wird mit Salzsäure zurücktitriert. Der Polyvinylacetatgehalt wird anhand des Verbrauchs an Salzsäure errechnet.

Mw, Mn

Die Bestimmung der Molekulargewichte der in den Formmassen enthaltenen Polyvinylbutyrale erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Eisessig unter Verwendung von RI-Detektoren. Die Kalibrierung der Detektoren

5 erfolgt mittels PVB-Eichstandards, deren Absolutwerte mittels statischer Lichtstreuung ermittelt werden.

Alkalititer PVB

Dazu wird das PVB in Ethanol gelöst und mit 0,01 molarer Salzsäure bis zum

10 Farbumschlag von grün nach violett titriert. Als Indikator wird ein Gemisch aus Methylenblau und Neutralrot verwendet. Der Alkalititer wird anhand des Verbrauchs an Salzsäure errechnet.

Reißfestigkeit

15 Vor Messung der Reißfestigkeit werden die Folien für 24 Stunden bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % klimatisiert. Die Messung der Reißfestigkeit erfolgt mit einer Zug- und Druckfestigkeitsprüfmaschine (Hersteller: Cadis GbR, Typ: BRP 201) gemäß DIN 53455.

Schmelzindex

Die Folien werden vor Messung des Schmelzindexes 24 Stunden bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % klimatisiert. Die Messung der Folien erfolgt mit einem Schmelzindex-Prüfgerät (Hersteller: Göttfert, Typ: MP-D) bei 190°C mit einer Belastung von 2,16 kg unter Verwendung einer 2 mm-Düse gemäß

25 ISO 1133.

Feuchte PVB-Folie

Die Feuchte der PVB-Folie wird an Verbundsicherheitsglas mit einem Infrarot-Photometer (Hersteller: Pier-Electronic GmbH, Wallau) gemessen. Das Messgerät

30 wird zuvor mit entsprechenden Eichstandards kalibriert.

Pummel

Die Prüfkörper für die Pummel-Prüfung werden wie folgt hergestellt: Die Folien werden bei einem Klima von 23°C/30 % relativer Luftfeuchte für 24 Stunden

klimatisiert. Die Verlegung erfolgt auf 2 mm Floatglas in F/F- und Sn/Sn-

- 5 5 Orientierung der Folie zur Glasoberfläche. Das Glas wird vor Belegung mit vollentsalztem Wasser gewaschen. Die Herstellung der Verbundglasscheiben erfolgt durch Verpressen der Verbunde im Vorverbundofen mit Kalanderwalzen bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C gefolgt vom Verpressen der Verbunde in einem Autoklaven bei einem Druck von 12 bar und einer Temperatur von 140°C
- 10 10 für 30 Minuten.

Aus den so hergestellten Verbundsicherheitsgläsern werden für die Durchführung der Pummel-Prüfung Prüfkörper mit einer Größe von 10 x 30 cm geschnitten. Die Prüfkörper werden 4 Stunden bei –18°C temperiert. Die Prüfkörper werden dann

- 15 15 auf einen unter 45° geneigten Träger gelegt und mit einem automatischen Hammer geschlagen, bis das Glas pulverisiert war. Die Orientierung der Schläge erfolgt gemäß Abbildung 1. Die Bewertung erfolgt anhand einer Pummel-Standardskala von 0 bis 10 gemäß Abbildung 2.

20 Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

Mischung

Es werden 370 g Polyvinylbutyral (Polyvinylalkoholgehalt = 18,9 Gew.-%,

- 25 25 Polyvinylacetatgehalt = 1,1 Gew.-%, Alkalititer = 16 ml 0,01 m HCl/100 g) mit 130 g Triethylenglykol-bis-2-heptanoat (3G7) gemischt. Die Mischung erfolgt in einem Labormischer (Hersteller: Brabender, Modell 826801). Im Weichmacher wird vor der Herstellung der Mischung 0,75 g Tinvin® P (UV-Stabilisator, Hersteller: Ciba Specialty Chemicals) gelöst. Aus den PVB/Weichmacher-
- 30 30 Mischungen werden Flachfolien mit einer Dicke von 0,8 mm extrudiert.

Extrusion

Die Extrusion erfolgt auf einem Doppelschneckenextruder mit gegenlaufenden Schnecken (Hersteller: Haake), ausgerüstet mit Schmelzepumpe und Breitschlitzdüse, bei einer MasseTemperatur von 190°C.

5

Beispiel 1

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 2,22 g Diethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

10

Vergleichsbeispiel 2

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1. Anstelle des in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten PVB werden 370 g eines Polyvinylbutyrals mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 20,9 Gew.-%, einem Polyvinylacetatgehalt von 15 1,1 Gew.-% und einem Alkalititer von 16 ml 0,01 m HCl/100 g eingesetzt.

Beispiel 2

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1. Anstelle des in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten PVB werden 370 g des Polyvinylbutyrals des 20 Vergleichsbeispiels 2 eingesetzt. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch, wie in Beispiel 1, zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 2,22 g Diethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Vergleichsbeispiel 3

25 Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1. Es werden jedoch 374,5 g des Polyvinylbutyrals aus Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt. Anstelle des in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten Weichmachers (3G7) werden 125,5 g Dihexyladipat (DHA) eingesetzt.

30 **Beispiel 3**

Die Mischung erfolgt analog Vergleichsbeispiel 3 und die Extrusion analog Vergleichsbeispiel 1. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch, wie in Beispiel 1,

zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 2,22 g Diethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Vergleichsbeispiel 4

5 Mischung

Es werden 2247 g Polyvinylbutyral (Polyvinylalkoholgehalt = 20,6 Gew.-%, Polyvinylacetatgehalt = 1,1 Gew.-%, Alkalititer = 21 ml 0,01 m HCl/100 g) mit 753 g Dihexyladipat gemischt. Die Mischung erfolgt in einem Labormischer (Hersteller: Papenmeier, Typ TGHKV20/KGU63). Im Weichmacher wird vor der 10 Herstellung der Mischung 4,5 g Tinvin® P (UV-Stabilisator, Hersteller: Ciba Specialty Chemicals) gelöst. Aus den PVB/Weichmacher-Mischungen werden Flachfolien mit einer Dicke von 0,8 mm extrudiert.

Extrusion

15 Die Extrusion erfolgt auf einem Doppelschneckenextruder mit gleichlaufenden Schnecken (Hersteller: Leistritz), ausgerüstet mit Schmelzepumpe und Breitschlitzdüse, bei einer MasseTemperatur von 200°C.

Beispiel 4a

20 Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 4. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 6,74 g Diethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Beispiel 4b

25 Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 4. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 5,3 g Dimethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

Beispiel 4c

30 Die Mischung erfolgt analog Beispiel 4b und die Extrusion analog Vergleichsbeispiel 4. Zusätzlich wird auf das PVB vor dem Vermischen mit dem Weichmacher mittels wässriger Kaliumhydroxid-Lösung ein Alkalititer von 77 ml 0,01 m HCl/100 g aufgebracht.

Beispiel 4d

Die Mischung erfolgt analog Beispiel 4c und die Extrusion analog

Vergleichsbeispiel 4. Anstelle von 5,3 g werden jedoch 10,6 g Dimethyloxalat eingesetzt.

5

Vergleichsbeispiel 5**Mischung**

Es werden 2220 g Polyvinylbutyral (Polyvinylalkoholgehalt = 20,6 Gew.-%,

Polyvinylacetatgehalt = 1,1 Gew.-%, Alkalititer = 21 ml 0,01 m HCl/100 g) mit

10 780 g Triethylenglykol-bis-2-heptanoat gemischt. Die Mischung erfolgt in einem Labormischer (Hersteller: Papenmeier, Typ TGHKV20/KGU63). Im Weichmacher wird vor der Herstellung der Mischung 4,5 g Tinvin[®] P (UV-Stabilisator, Hersteller: Ciba Specialty Chemicals) gelöst. Aus den PVB/Weichmacher-Mischungen werden Flachfolien mit einer Dicke von 0,8 mm extrudiert.

15

Extrusion

Die Extrusion erfolgt auf einem Doppelschneckenextruder mit gleichlaufenden Schnecken (Hersteller: Leistritz), ausgerüstet mit Schmelzepumpe und Breitschlitzdüse, bei einer Massestemperatur von 200°C.

20

Beispiel 5

Die Mischung und Extrusion erfolgt analog Vergleichsbeispiel 5. Neben dem UV-Stabilisator werden jedoch zusätzlich als Vernetzungsreagenz noch 5,24 g Dimethyloxalat in dem Weichmacher gelöst.

25

Die Beispiele belegen, dass Polyvinylbutyral mit Derivaten von Dicarbonsäuren thermisch vernetzt werden kann. Die Erhöhung des Molekulargewichts durch die Einwirkung der Vernetzungsreagenzien ist erkennbar an der Zunahme der Molekulargewichte Mw und Mn sowie an der Abnahme der Schmelzindex-Werte.

30 Die Vernetzungsreaktion wird begünstigt durch steigenden Alkalititer des eingesetzten Polyvinylbutyrals (vgl. Vergleichsbeispiel 4, Beispiel 4b und 4c) sowie durch steigende Konzentration des Vernetzers (vgl. Vergleichsbeispiel 4, Beispiel 4c und 4d). Die Vernetzungsreaktion bewirkt eine Verbesserung der

mechanischen Eigenschaften von aus den Formmassen hergestellten Folien, erkennbar an der Zunahme der Reißfestigkeiten. Die Glashaftung der Folien bleibt durch die Vernetzungsreaktion im wesentlichen unbeeinflusst, erkennbar an den Pummel-Werten, was eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz der Folien in 5 Verbundsicherheitsglas ist.

| Beispiel | Vergleichsbeispiel 1 | Beispiel 1 | Vergleichsbeispiel 2 | Beispiel 2 | Vergleichsbeispiel 3 | Beispiel 3 |
|--|----------------------|---------------|----------------------|---------------|----------------------|---------------|
| Polyvinylalkohol-Gehalt Ausgangs-PVB [%] | 18,9 | 18,9 | 20,9 | 20,9 | 18,9 | 18,9 |
| Polyvinylacetat-Gehalt Ausgangs-PVB [%] | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| Alkaliliter Ausgangs-PVB [ml 0,01 m HCl/100 g] | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Weichmacher | 3G7 | 3G7 | 3G7 | 3G7 | DHA | DHA |
| Vernetzungsreagenz | ohne | Diethyloxalat | ohne | Diethyloxalat | ohne | Diethyloxalat |
| Reißfestigkeit [N/mm ²] | 26,39 | 27,27 | 28,05 | 29,67 | 26,85 | 27,77 |
| MFI 190 [g/10 min] | 2,81 | 2,69 | 4,00 | 1,83 | 3,90 | 3,30 |
| Folienfeuchte [%] | 0,44 | 0,44 | 0,49 | 0,48 | 0,40 | 0,40 |
| Pummel F | 8 | 7-8 | 8 | 8 | 7 | 6-7 |
| Pummel Sn | 4 | 3-4 | 4 | 3 | 4 | 4 |

| Beispiel | Vergleichsbeispiel 4 | Beispiel 4a | Beispiel 4b | Beispiel 4c | Beispiel 4d | Vergleichsbeispiel 5 | Beispiel 5 |
|--|----------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|
| Polyvinylalkohol-Gehalt Ausgangs-PVB [%] | 20,6 | 20,6 | 20,6 | 20,6 | 20,6 | 20,6 | 20,6 |
| Polyvinylacetat-Gehalt Ausgangs-PVB [%] | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| Alkalititer Ausgangs-PVB [ml 0,01 m HCl/100 g] | 21 | 21 | 21 | 77 | 77 | 21 | 21 |
| Weichmacher | DHA | DHA | DHA | DHA | DHA | 3G7 | 3G7 |
| Vernetzungsreagenz | ohne | Diethyloxalat | Dimethyloxalat | Dimethyloxalat | Dimethyloxalat | ohne | Dimethyloxalat |
| Reißfestigkeit [N/mm ²] | 30,77 | 32,80 | 32,46 | 32,37 | 32,90 | 28,28 | 29,44 |
| MFI 190 [g/10 min] | 2,39 | 1,75 | 1,73 | 0,78 | 0,46 | 2,28 | 0,54 |
| Mw PVB nach Extrusion [g/mol] | 104050 | | 113300 | 142400 | 154100 | | |
| Mn PVB nach Extrusion [g/mol] | 54200 | | 60100 | 61150 | 49600 | | |
| Mw/Mn | 1,92 | | 1,89 | 2,33 | 3,11 | | |
| Folienfeuchte [%] | 0,45 | 0,45 | 0,44 | 0,44 | 0,44 | 0,49 | 0,46 |
| Pummel F | 7-8 | 8 | 8 | 8 | 9 | 6 | 6 |
| Pummel Sn | 5-6 | 5 | 5 | 5 | 4-5 | 4 | 4 |

Patentansprüche:

1. Hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure bzw. deren Derivaten als Vernetzungsreagenz.
2. Polyvinylbutyrale gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsreagenz Di- und/oder Polycarbonsäureester eingesetzt werden.
- 10 3. Polyvinylbutyrale gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsreagenzien aliphatische Diester der Formel (I)
$$\text{ROOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR} \quad (\text{I})$$
- 15 eingesetzt werden,
wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden C₁-C₄-Alkyl und n = 0 bis 4, bedeuten.
- 20 4. Polyvinylbutyrale gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsreagenzien Diethyl- und/oder Dimethyloxalat eingesetzt werden.
- 25 5. Polyvinylbutyrale gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie Weichmacher enthalten.
6. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylbutyrals gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsreagenz sowie gegebenenfalls der Weichmacher zum Polyvinylbutyral hinzugegeben werden, die Mischung gegebenenfalls 30 homogenisiert wird und bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 280°C thermisch vernetzt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung durch Zugabe alkalischer oder saurer Additive katalysiert wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die 5 thermische Vernetzung in einem Extruder durchgeführt wird.
9. Formmasse enthaltend ein Polyvinylbutyral gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.
10. 10. Folie enthaltend ein Polyvinylbutyral gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.
11. Verwendung einer Folie gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern.

Abbildung 1

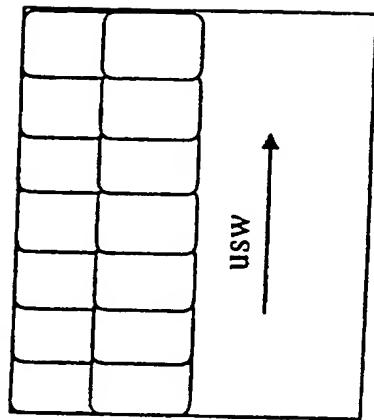
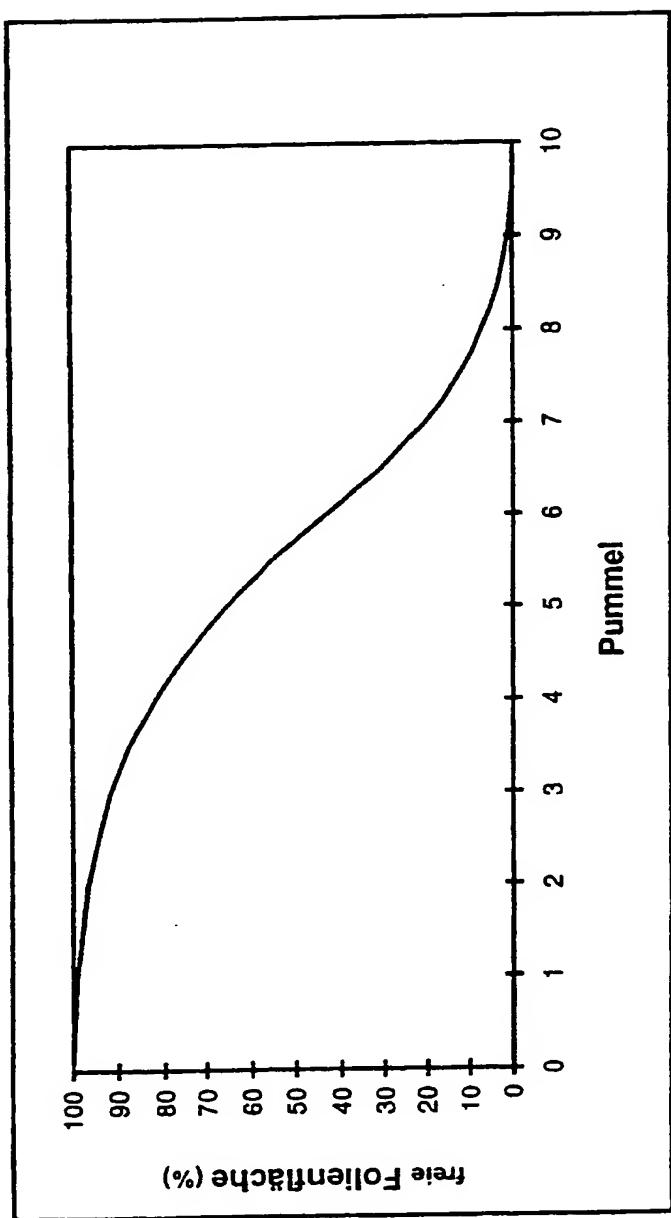


Abbildung 2



(12) NACH DEM VERTRÄGE ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Oktober 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/79305 A3

(51) Internationale Patentklassifikation¹: **C08F 8/14.**
C08K 5/11. C08L 29/14. C08J 3/24. 5/18. B32B 17/10

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/04259**

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten CN, CZ, JP, KR, MX, RU; europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2001 (12.04.2001)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
100 18 517.7 13. April 2000 (13.04.2000) DE

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: **14. Februar 2002**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PAPENFUHS, Bernd** [DE/DE]; Rembrücker Weg 6A, 63179 Oberursel (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, CZ, JP, KR, MX, RU, US.

WO 01/79305 A3

(54) **Title:** HIGH-MOLECULAR, CROSS-LINKED POLYVINYL BUTYRAL, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) **Bezeichnung:** HOCHMOLEKULARE, VERNETZTE POLYVINYLBUTYRALE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to high-molecular, cross-linked polyvinyl butyral that can be obtained by cross-linking a polyvinyl butyral with at least one dicarboxylic acid and/or polycarboxylic acid or with the derivatives thereof serving as a cross-linking reagent. The invention also relates to a method for producing said polyvinyl butyral and to their use.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit mindestens einer Di- und/oder Polycarbonsäure bzw. deren Derivaten als Vernetzungsreagenz. Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|-----------------|-------------------------|
| Inte | Original Application No |
| PCT/EP 01/04259 | |

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/14 C08K5/11 C08L29/14 C08J3/24 C08J5/18
B32B17/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C08J C08K B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 15 96 966 B (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 4 March 1971 (1971-03-04) claims column 1, line 14 -column 2, line 23 column 4, line 18 - line 68 examples --- | 1,5-11 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 67, no. 26, 25 December 1967 (1967-12-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 118176, YAKOVLEV, A. D. ET AL: "Coatings from powdered poly(vinyl butyral)" XP002179083 abstract & PLAST. MASSY (1967), (6), 69-71, --- -/- | 1,2,6,9, 10 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2001

Date of mailing of the international search report

16/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/04259

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | SHIMAMOTO KOICHIRO ET AL: "POLY(VINYL ACETAL) ACID ESTERS" CHEMICAL ABSTRACTS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COLUMBUS, US, vol. 105, no. 12, 22 September 1986 (1986-09-22), page 18 XP002155460 ISSN: 0009-2258 abstract ----- | 1,6,9,10 |
| X | EP 0 339 731 A (HYDROMER INC) 2 November 1989 (1989-11-02) claims 1,5,7,8 column 4, line 1 - line 9 ----- | 1,9,10 |
| X | EP 0 102 502 A (HOECHST AG) 14 March 1984 (1984-03-14) page 5, line 28 -page 6, line 35; claims ----- | 1-3,5-11 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 14, 4 October 1993 (1993-10-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 144931, YAN, H. ET AL: "Poly(vinyl butyral) pyrolysis: interactions with plasticizer and aluminum nitride ceramic powder" XP002179084 abstract & MATER. RES. SOC. SYMP. PROC. (1992), 249(SYNTHESIS AND PROCESSING OF CERAMICS: SCIENTIFIC ISSUES), 377-82, ----- | 1,2 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte

Application No
PCT/01/04259

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|-------------------------|---------------|------------------|
| DE 1596966 | B | 04-03-1971 | BE | 689743 A | 16-05-1967 |
| | | | FR | 1499848 A | 15-01-1968 |
| | | | GB | 1093864 A | 06-12-1967 |
| | | | NL | 6616166 A ; B | 18-05-1967 |
| | | | US | 3434915 A | 25-03-1969 |
| EP 0339731 | A | 02-11-1989 | US | 4847324 A | 11-07-1989 |
| | | | AT | 97940 T | 15-12-1993 |
| | | | DE | 68911021 D1 | 13-01-1994 |
| | | | DE | 68911021 T2 | 31-03-1994 |
| | | | EP | 0339731 A1 | 02-11-1989 |
| | | | ES | 2059700 T3 | 16-11-1994 |
| | | | US | 4987182 A | 22-01-1991 |
| EP 0102502 | A | 14-03-1984 | DE | 3228076 A1 | 02-02-1984 |
| | | | AU | 1736383 A | 02-02-1984 |
| | | | BR | 8304005 A | 07-03-1984 |
| | | | EP | 0102502 A1 | 14-03-1984 |
| | | | JP | 59038251 A | 02-03-1984 |
| | | | ZA | 8305480 A | 25-04-1984 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/04259

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08F8/14 C08K5/11 C08L29/14 C08J3/24 C08J5/18
B32B17/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C08J C08K B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | DE 15 96 966 B (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 4. März 1971 (1971-03-04) Ansprüche Spalte 1, Zeile 14 - Spalte 2, Zeile 23 Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 68 Beispiele --- | 1,5-11 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 67, no. 26, 25. Dezember 1967 (1967-12-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 118176, YAKOVLEV, A. D. ET AL: "Coatings from powdered poly(vinyl butyral)" XP002179083 Zusammenfassung & PLAST. MASSY (1967), (6), 69-71, --- -/- | 1,2,6,9, 10 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. Oktober 2001

16/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



| | |
|------|------------------|
| Inte | des Aktenzeichen |
| PCT | 01/04259 |

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | SHIMAMOTO KOICHIRO ET AL: "POLY(VINYL ACETAL) ACID ESTERS" CHEMICAL ABSTRACTS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 105, Nr. 12, 22. September 1986 (1986-09-22), Seite 18 XP002155460 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung ---- | 1,6,9,10 |
| X | EP 0 339 731 A (HYDROMER INC) 2. November 1989 (1989-11-02) Ansprüche 1,5,7,8 Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 9 ---- | 1,9,10 |
| X | EP 0 102 502 A (HOECHST AG) 14. März 1984 (1984-03-14) Seite 5, Zeile 28 -Seite 6, Zeile 35; Ansprüche ---- | 1-3,5-11 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 14, 4. Oktober 1993 (1993-10-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 144931, YAN, H. ET AL: "Poly(vinyl butyral) pyrolysis: interactions with plasticizer and aluminum nitride ceramic powder" XP002179084 Zusammenfassung & MATER. RES. SOC. SYMP. PROC. (1992), 249(SYNTHESIS AND PROCESSING OF CERAMICS: SCIENTIFIC ISSUES), 377-82, ----- | 1,2 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04259

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|--|--|--|--|
| DE 1596966 | B | 04-03-1971 | | BE 689743 A FR 1499848 A GB 1093864 A NL 6616166 A ,B US 3434915 A | | 16-05-1967 15-01-1968 06-12-1967 18-05-1967 25-03-1969 |
| EP 0339731 | A | 02-11-1989 | | US 4847324 A AT 97940 T DE 68911021 D1 DE 68911021 T2 EP 0339731 A1 ES 2059700 T3 US 4987182 A | | 11-07-1989 15-12-1993 13-01-1994 31-03-1994 02-11-1989 16-11-1994 22-01-1991 |
| EP 0102502 | A | 14-03-1984 | | DE 3228076 A1 AU 1736383 A BR 8304005 A EP 0102502 A1 JP 59038251 A ZA 8305480 A | | 02-02-1984 02-02-1984 07-03-1984 14-03-1984 02-03-1984 25-04-1984 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.